

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-111137
 (43)Date of publication of application : 29.05.1986

(51)Int.CI. B01J 19/00
 C03C 17/22
 C23C 14/06
 C30B 25/02

(21)Application number : 59-231809 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
 (22)Date of filing : 02.11.1984 (72)Inventor : HIRABAYASHI KATSUHIKO
 KOGURE OSAMU

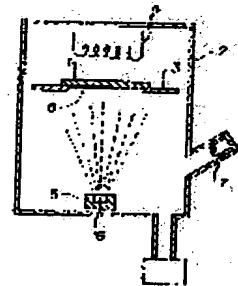
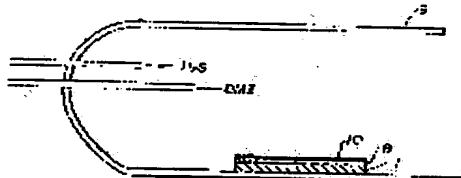
(54) PRODUCTION OF ZNS FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a ZnS film excellent in crystallinity and capable of control by vapor-depositing the ZnS film on the top surface of a substrate and further more forming the ZnS film on the vapor-deposited ZnS film by a gas phase growing method of organic metal.

CONSTITUTION: An Si(III) substrate 1 is introduced in to a vacuum vessel 2, held by a holder 3 and also heated at about 220° C with a heater 4. The electron beam is irradiated to the ZnS pellets 6 incorporated in a crucible 5 provided to the inside of the vacuum vessel 2 from an electron gun 7 and a ZnS filter 8 of about 150Å thickness is coated on the surface of the substrate 1. Thereafter the inside of the vacuum vessel 2 is regulated to the ordinary pressure and the substrate 1 in a vessel is taken out, introduced into a heating furnace 9 and annealed at about 900° C for about 1hr.

Furthermore the temp. of the sub strate is elevated at about 370° C and dimethyl zinc plus H2S are introduced and a ZnS film 10 of about 4,500Å thickness is grown on the vapor-deposited ZnS film 8 in about 60Torr gas pressure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-111137

⑫ Int. Cl.
 B 01 J 19/00
 C 03 C 17/22
 C 23 C 14/06
 C 30 B 25/02

識別記号 廣内整理番号
 B-6812-4G
 8017-4G
 7537-4K
 8518-4G

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ZnS膜の作製方法

⑮ 特 願 昭59-231809
 ⑯ 出 願 昭59(1984)11月2日

⑰ 発明者 平林 克彦 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑱ 発明者 小暮 攻 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑲ 出願人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
 ⑳ 代理人 弁理士 光石 士郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

ZnS膜の作製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上面にZnS膜を蒸着した後、ZnS蒸着膜上にさらに有機金属気相成長法によりZnS膜を形成することを特徴とするZnS膜の作製方法。

(2) 基板にSi(111)基板を使用したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のZnS膜の作製方法。

(3) 基板にガラス基板を使用したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のZnS膜の作製方法。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、大面积基板上に結晶性の良いZnS膜を低価格で容易に形成し得るZnS膜の作製方法に関する。

〈従来の技術〉

最近、ZnSは青色発光ダイオードの材料として注目を集めているが、ZnSは発光特性が特に結晶性に敏感に影響する。

従来のZnS膜の作製方法として、真空蒸着法、スパッタ蒸着法、気相成長法などの方法が行われていたが、導電性の制御が極めて困難であった。最近になり、有機金属成長法(Organic Metal Chemical Vaper Deposition、以下、単に「MOCVD法」と言う)や分子錠エピタキシャル法(Molecular Beam Epitaxial Method、以下、単に「MBE法」という)がZnS膜の導電性の制御が可能であるとして注目を集めている。例えば、米国物理学協会発行の学術雑誌、「アプライド・フィジクス・レターズ誌(Applied Physics Letters)」第38巻第5号(1981年)352頁に、ダブリュ・ステュティアス氏(W. STUTIUS)による速報「アリバレイション・オブ・ロー・レジスタンティビティ・N-タイプ・ジンタ・サルファイド・バイ・OMVTE(Preparation of Low Resistivity N-type Zinc Selenide by OMVTE)」

において、有機金属成長法により GaAs 基板上に直接 ZnS 膜の低抵抗膜を成長、つまり導電性制御できる可能性について報告した。

MOCVD 法においては、ZnS 膜成長用の基板としてガラス、Si、GaP、GaAs が用いられており、ZnS 膜はこれら基板の上面に、それぞれ多結晶(配向性なし)、配向性を有する多結晶、单結晶、单結晶として成長させて得られるものであつて、結晶性はこの膜で良くなると報告されている。

〈発明が解決しようとする問題点〉

しかし、ZnS 单結晶が成長可能な GaP、GaAs 基板は高価であり、大面积の基板を入手することは不可能である。

本発明は、従来の ZnS 膜作製方法におけるこのような欠点を解消するためになされたものであつて、低価格で大面积の基板を得やすい Si(111) 基板およびガラス基板を使用し、これら基板上面にそれぞれ单結晶および多結晶(配向性あり)の ZnS 膜を成長させうる ZnS 膜作製方

などの方法が適用できる。また、基板として Si(111) 基板およびガラス基板が使用できる。

有機金属気相成長には、例えばジメチルジンク(以下、「DMZ」と略称する)と H₂S をソースに使用する。

〈作用〉

本発明にかかる ZnS 膜の作製方法は、導電性の制御が可能な MOCVD 法を採用するに当り、基板上に一旦、バッファ層として ZnS 膜を蒸着させてから、ZnS 蒸着膜上に MOCVD 法で ZnS 膜を形成させるため、結晶性がよく、かつ導電性の制御が可能な ZnS 膜を作製することができる。

〈実施例〉

以下、実施例および比較例を挙げて本発明の内容を具体的に説明する。

（実施例 1）

Si(111) 基板 1 の表面を希フッ酸でエッチングして、基板表面の SiO₂ 膜を除去してから、真空槽 2 内に入れ、ホルダ 3 で保持すると共に、ヒ

法を提供しようとするものである。

〈問題点を解決するための技術手段〉

本発明者は、上記目的を達成するため、上述した Si(111) 基板およびガラス基板上に電子ビーム加熱蒸着した ZnS 膜がそれぞれ单結晶および(111) 配向の多結晶として形成されるという事実を基にし、このような ZnS 膜をバッファ層として使用すれば安価で、しかも入手しやすい大面积の Si(111) 基板又はガラス基板を使用して MOCVD 法により、結晶性のよい大面积の ZnS 膜を作製しうるとの考の下に実験を重ねた結果、本発明を完成することができた。

本発明にかかる ZnS 膜の作製方法は、基板上面に ZnS 膜を蒸着した後、ZnS 蒸着膜上に、さらに有機金属気相成長法により ZnS 膜を形成することを特徴とするものである。

本発明の ZnS 膜作製方法において、Si(111) 基板又はガラス基板上に蒸着する ZnS 膜の蒸着方法は抵抗加熱、電子ビーム加熱、高周波加熱等による真空蒸着、スペッタ蒸着、気相成長法

等で Si(111) 基板 1 を 220 °C に加熱する。そして、10⁻⁴ Torr 程度に排気した真空槽 2 内に配置したるつば 5 内の ZnS ベレット 6 をターゲットとして、電子銃 7 から電子ビームを照射し、基板 1 の表面に蒸着速度数 Å/sec でバッファ層として厚さ 100 Å の ZnS 膜 8 を蒸着させた。

次いで、真空槽 2 内を常圧にもどし、槽内の Si(111) 基板 1 を取り出し、第 2 図に示すごとく加熱炉 9 内に入れ 300 °C において約 1 時間アシールした。

その後さらに基板温度を 370 °C に上げると共に、図示外のガス供給源から、ジメチルジンク(以下、「DMZ」で表わす)を流量 20×10^{-6} mol/min で、H₂S を流量 6.7×10^{-6} mol/min で加熱炉 9 内に導入し、60 Torr のガス圧の下で DMZ と H₂S の MOCVD 反応により ZnS 蒸着膜 8 上に、厚さ 4500 Å の ZnS 膜 10 を成長させた。

得られた ZnS 膜 10 の反射電子顕微鏡像を示すと第 3 図に示すごとき干渉回折像 A, A, ... が得られ、この ZnS 膜 10 は(111) 面に配向し

た多結晶であることを示している。

(比較例1)

真空槽内でZnS 蒸着膜8を形成せず、基板表面のSiO₂膜を各フフ層でエッティング除去したSi(111)基板を、加熱炉内に入れ、実施例1の場合と同じ条件のMOCVD法で、Si(111)基板上面に直接ZnS膜10を厚さ4500Åに成長させた。

そして、得られたZnS膜10の反射電子顕微鏡像を示すと第4図のごとく同心円状の回折像B₁、B₂、…が得られた。この回折像からZnS膜10のZnS結晶は多方向に配向した多結晶であることを示している。

(実施例2)

真空槽内のSi(111)基板1の加熱温度を180℃に開始してZnS膜8を蒸着することと、ZnS膜8上にMOCVD法により形成するZnS膜の膜厚を4000Åにすること以外は実施例1と同じ製造方法によつてZnS膜10を作製した。

そして、得られたZnS膜10のX線回折パタ

る成長において、蒸着したZnS膜をバッファ層として用いることにより、Si(111)基板上では(111)配向した多結晶から单結晶へ、またガラス基板上では、(111)配向性の強い多結晶へ、結晶性の改善を行うことができる。

したがつて、このZnS膜を使用して発光効率のよい大面积の青色発光ダイオードや、電場発光(EL発光)体を作製することも可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のZnS膜の作製方法におけるZnS蒸着膜作製工程で使用する真空蒸着装置の概略構造図、第2図はZnS蒸着膜上に形成するZnS膜の有機金属気相成長法の要領を示す要部断面図、第3図はSi(111)基板上のバッファ層を介してMOCVD法で成長させたZnS膜の反射電子回折パターン図、第4図はバッファ層を介しないでSi(111)基板上にMOCVD法で成長させたZnS膜の反射電子回折パターン図、第5図はSi(111)基板上のバッファ層を介してMOCVD法で成長させたZnS膜のX線回折パターン図、第6

ーンCを第5図に示す。ただし、第5図の横軸は回折角度(2θ)を度単位で示し、縦軸は回折強度を示す。

(比較例2)

Si(111)基板1上面に直接、MOCVD法で被着するZnS膜10の膜厚を4000Åにすること以外は、全く比較例1と同じ方法でZnS膜10を作製した。

かくして得られたZnS膜10のX線回折パターンDを第6図に示す。第6図の結果から、バッファ層8を介して成長させたZnS膜10の方が、バッファ層8を介さない場合に比べて、(111)ビーカが強くなり、(111)配向が強くついていることがわかる。

以上の結果は、Si(111)基板を用いた場合だけでなくガラス基板を使用した場合にも同様の結果が得られる。

<発明の効果>

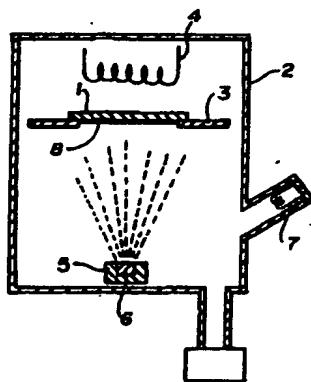
以上の説明から明らかのように、Si(111)およびガラス基板上へのZnS膜のMOCVD法によ

る成長において、蒸着したZnS膜をバッファ層として用いることにより、Si(111)基板上にMOCVD法で成長させたZnS膜のX線回折パターンCである。

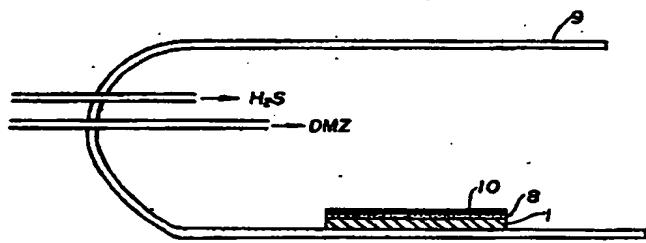
特許出願人 日本電信電話公社

代理人弁理士 光石士郎(他1名)

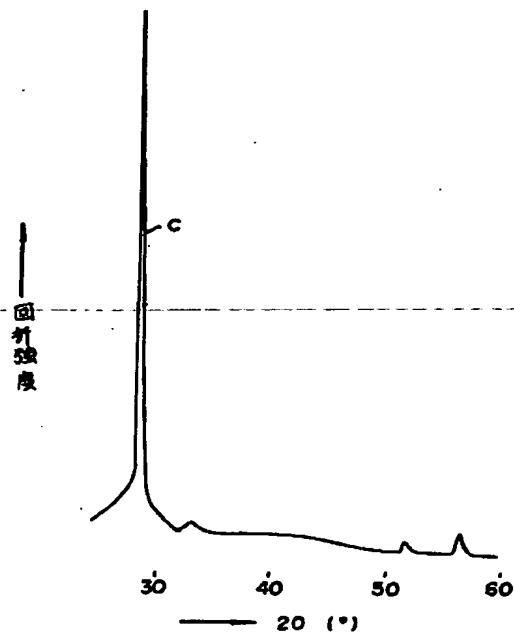
第 1 図



第 2 図



第 5 図



第 6 図

